

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/10399

18.08.03

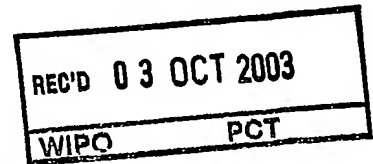
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 2月14日

出願番号
Application Number: 特願2003-037435
[ST. 10/C]: [JP2003-037435]

出願人
Applicant(s): 山口 猛央

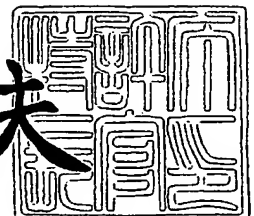


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 CAP03003

【提出日】 平成15年 2月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01D 15/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市宮前区土橋 3-15-2

 【氏名】 山口 猛央

【発明者】

 【住所又は居所】 奈良県北葛城郡王寺町舟戸 1-13-14

 【氏名】 水畑 宏隆

【特許出願人】

 【識別番号】 500420339

 【氏名又は名称】 山口 猛央

【代理人】

 【識別番号】 100103447

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 井波 実

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2002-237229

 【出願日】 平成14年 8月16日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 112738

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用電極及びそれを用いた燃料電池、並びにそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒を担持した多孔性電子伝導性材料の、細孔の表面を含む表面又はその近傍にプロトン伝導性ポリマーを配置してなる燃料電池用電極であって、前記プロトン伝導性ポリマーは、プロトン伝導性モノマー又はその等価物を前記表面又はその近傍で重合させて得られることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 2】 前記触媒は、貴金属触媒である請求項 1 記載の燃料電池用電極。

【請求項 3】 前記触媒は、Pt、又はPt-Ruである請求項 1 又は 2 記載の燃料電池用電極。

【請求項 4】 前記多孔性電子伝導性材料は、カーボン系多孔性電子伝導性材料である請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の燃料電池用電極。

【請求項 5】 前記カーボン系多孔性電子伝導性材料は、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、フラーレン、活性炭、及びガラスカーボンからなる群から選ばれる請求項 4 記載の燃料電池用電極。

【請求項 6】 前記細孔は、その平均径が10 μm以下である請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の燃料電池用電極。

【請求項 7】 前記プロトン伝導性ポリマーは、電池発電操作により前記表面又はその近傍から流出しない請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の燃料電池用電極。

【請求項 8】 前記プロトン伝導性ポリマーは、該ポリマーの一端が前記表面と化学結合を介して結合している請求項 1～7 のいずれか 1 項記載の燃料電池用電極。

【請求項 9】 前記プロトン伝導性ポリマーは、該ポリマーが疎水性部位を有し、前記ポリマーが該疎水性部位を介して前記表面と疎水吸着する請求項 1～

8のいずれか1項記載の燃料電池用電極。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか1項記載の燃料電池用電極を有する燃料電池。

【請求項11】 請求項1～9のいずれか1項記載の燃料電池用電極を有する固体高分子型燃料電池。

【請求項12】 a) 触媒を多孔性電子伝導性材料に担持する工程、b) 多孔性電子伝導性材料の、細孔の表面を含む表面又はその近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程、c) 多孔性電子伝導性材料を集合体に調製する工程、の各工程を順不同で行う燃料電池用電極。

【請求項13】 a) 触媒を多孔性電子伝導性材料に担持する工程、次いでb) 多孔性電子伝導性材料の、細孔の表面を含む表面又はその近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程、さらにc) 得られた多孔性電子伝導性材料を集合体とする工程、を有する燃料電池用電極の製造方法。

【請求項14】 a) 触媒を多孔性電子伝導性材料に担持する工程、次いでc) 得られた多孔性電子伝導性材料を集合体とする工程、さらにb) 得られた多孔性電子伝導性材料の、細孔の表面を含む表面又はその近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程、を有する燃料電池用電極の製造方法。

【請求項15】 b) 多孔性電子伝導性材料の、細孔の表面を含む表面又はその近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程、次いでa) 得られた多孔性電子伝導性材料に触媒を担持する工程、さらにc) 得られた多孔性電子伝導性材料を集合体とする工程、を有する燃料電池用電極の製造方法。

【請求項16】 b) 多孔性電子伝導性材料の、細孔の表面を含む表面又はその近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程、次いでc) 得られた多孔性電子伝導性材料を集合体とする工程、次いでa) 得られた多孔性電子伝導性材料に触媒を担持する工程、を有する燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 17】 c) 多孔性電子伝導性材料を集合体とする工程、次いで a) 該集合体の一部である多孔性電子伝導性材料に触媒を担持する工程、次いで b) 多孔性電子伝導性材料の、細孔の表面を含む表面又はその近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程、を有する燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 18】 c) 多孔性電子伝導性材料を集合体とする工程、次いで b) 該集合体の一部である多孔性電子伝導性材料の、細孔の表面を含む表面又はその近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程、次いで a) 多孔性電子伝導性材料に触媒を担持する工程、を有する燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 19】 前記集合体が燃料電池用電極のいずれか一方又は双方に形成される触媒層である請求項 12～18 のいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は一般的に燃料電池用電極、例えば固体高分子型燃料電池用電極、それを用いた燃料電池、例えば固体高分子型燃料電池、並びにそれらの製造方法に関する。

【0002】

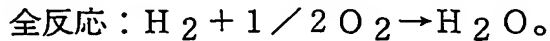
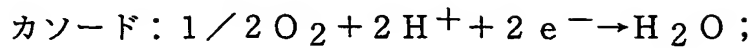
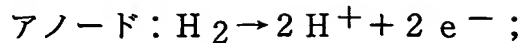
【従来の技術】

環境・エネルギー問題を考慮する上で、エネルギー変換効率が高く、 NO_x 又は SO_x 等の排出量が少ない燃料電池はその実用化が望まれている。特に、固体高分子型燃料電池 (PEFC、Polymer Electrolyte Fuel Cell) は、低温動作、高出力密度、発電反応で水しか生成されないという優れた特徴を有している。また、燃料として可搬性に優れるメタノールを直接用いる直接型メタノール燃料電池 (DMFC、Direct Methanol Polymer Fuel Cell) もその実用化が望まれている。

【0003】

これらの燃料電池において、下記の電極反応に起因する性能低下を解決するこ

とが望まれている。



この問題は、反応物質（例えば H_2 及び O_2 など）、プロトン（ H^+ ）、及び電子（ e^- ）の授受を同時に行うことができる三相界面を、効率よく電極に配置することによって解決することができると考えられている。

【0004】

燃料電池の構成は一般に、電解質をサンドウィッチするようにアノード及びカソードの各電極が配置されており、各電極は所望により電極触媒層を有してなる。該電極触媒層の製法として、触媒担持カーボンブラック及びNafion（登録商標）などのプロトン伝導性ポリマーの混合液を電解質に直接塗布する方法が用いられている（例えば、M.S.Wilsonら、J. Electrochem. Soc. 139(2)(1992) 28-30を参照のこと）。しかしながら、この方法は、カーボンブラックに担持された触媒の一部のみが三相界面に利用されるだけで、触媒量に依存した性能を十分に発揮されていなかった。

【0005】

また、上記三相界面を効率よく配置する手段として、例えば、電極反応の触媒の導入量を増加させることが考えられる。しかしながら、触媒は一般にPt等の貴金属を用いており、触媒量増加は著しいコスト増加を導くという問題を生じる。

【0006】

さらに、触媒量を抑制して三相界面を効率よく配置する手段が、特開2002-100374号公報などに開示されている。これは、カーボン粒子の表面に陽イオン交換樹脂と触媒とを備え、該触媒が、陽イオン交換樹脂がカーボン粒子の表面に接している箇所の近傍（位置X）に触媒を配置させることを開示している。即ち、特開2002-100374号公報開示の手段は、少量に抑えた触媒を位置Xに配置させることにより効率よく三相界面を提供するものである。しかしながら、この手法は、触媒担持位置がポリマー配置位置に依存し、効率よく任意

に両相を配置することができない。したがって、この手法は、触媒導入量の抑制には寄与するが、さらに効率的な触媒層構造の制御が不可能である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、三相界面を効率よく電極に配置し、向上した燃料電池特性を有する燃料電池用電極、例えば固体高分子型燃料電池用電極を提供することにある。

また、本発明の目的は、上記目的に加えて、該燃料電池電極を有する燃料電池、例えば固体高分子型燃料電池を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、上記目的に加えて、又は上記目的の他に、上記燃料電池用電極及びそれを有する燃料電池の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討の結果、次のことを見出した。即ち、従来のように、カーボンブラックなどの電子伝導性材料に触媒を担持し、カーボンブラックのナノメートルオーダー～マイクロメートルオーダーの一次細孔内にも触媒を配置する。その後、得られた触媒担持カーボンブラックの表面（一次細孔の表面を含む）に、モノマー等を配置させ、その後該モノマー等を重合させプロトン伝導性ポリマーとする。このように、モノマーを経由して得られたプロトン伝導性ポリマーと触媒とを一次細孔内に配置させることにより、三相界面を一次細孔内に（換言すると「ミクロ的に」）配置させることができる。ミクロ的に形成された三相界面を有する一次粒子又は二次粒子又はこれらの集合体を燃料電池用電極とすることにより、より向上した特性を有する燃料電池用電極及び燃料電池を提供することができる。

【0009】

具体的には、本発明者らは、以下の発明を見出した。

<1> 触媒を担持した多孔性電子伝導性材料の、細孔の表面を含む表面又はその近傍にプロトン伝導性ポリマーを配置してなる燃料電池用電極であって、前記プロトン伝導性ポリマーは、プロトン伝導性モノマー又はその等価物を表面又

はその近傍で重合させて得られることを特徴とする燃料電池用電極。

【0010】

<2> 上記<1>において、触媒は貴金属触媒であるのがよく、好ましくは触媒は白金族を有するのがよい。

<3> 上記<1>又は<2>において、触媒は、Pt、又はPt-Ruであるのがよい。

【0011】

<4> 上記<1>～<3>のいずれかにおいて、多孔性電子伝導性材料は、カーボン系多孔性電子伝導性材料であるのがよい。

<5> 上記<4>において、カーボン系多孔性電子伝導性材料は、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、フラーレン、活性炭、及びガラスカーボンからなる群から選ばれるのがよい。

【0012】

<6> 上記<1>～<5>のいずれかにおいて、細孔は、その平均径が10 μm 以下、好ましくは1 nm～1 μm 、より好ましくは1 nm～100 nmであるのがよい。

<7> 上記<1>～<6>のいずれかにおいて、プロトン伝導性ポリマーは、電池発電操作によって、材料表面又はその近傍、特に細孔内から流出しないのがよい。例えば、プロトン伝導性ポリマーは、水により材料表面又はその近傍、特に細孔内から流出しないのがよい。

【0013】

<8> 上記<1>～<7>のいずれかにおいて、プロトン伝導性ポリマーは、該ポリマーの一端が表面と化学結合を介して結合しているのがよい。

<9> 上記<1>～<8>のいずれかにおいて、プロトン伝導性ポリマーは、該ポリマーが疎水性部位を有し、該ポリマーが該疎水性部位を介して表面と疎水吸着するのがよい。

【0014】

<10> 上記<1>～<9>のいずれかの燃料電池用電極を有する燃料電池

。<11> 上記<1>～<9>のいずれかの燃料電池用電極を有する固体高分子型燃料電池。

<12> 上記<1>～<9>のいずれかの燃料電池用電極を有する直接型メタノール固体高分子型燃料電池。

【0015】

<13> a) 触媒を多孔性電子伝導性材料に担持する工程、b) 多孔性電子伝導性材料の、細孔の表面を含む表面又はその近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程、c) 多孔性電子伝導性材料を集合体に調製する工程、の各工程を順不同で行う燃料電池用電極。

【0016】

<14> a) 触媒を多孔性電子伝導性材料に担持する工程、次いでb) 多孔性電子伝導性材料の、細孔の表面を含む表面又はその近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程、さらにc) 得られた多孔性電子伝導性材料を集合体とする工程、を有する燃料電池用電極の製造方法。

【0017】

<15> a) 触媒を多孔性電子伝導性材料に担持する工程、次いでc) 得られた多孔性電子伝導性材料を集合体とする工程、さらにb) 得られた多孔性電子伝導性材料の、細孔の表面を含む表面又はその近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程、を有する燃料電池用電極の製造方法。

【0018】

<16> b) 多孔性電子伝導性材料の、細孔の表面を含む表面又はその近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程、次いでa) 得られた多孔性電子伝導性材料に触媒を担持する工程、さらにc) 得られた多孔性電子伝導性材料を集合体とする工程、を有する燃料電池用電極の製造方法。

【0019】

<17> b) 多孔性電子伝導性材料の、細孔の表面を含む表面又はその近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程、次いでc) 得られた多孔性電子伝導性材料を集合体とする工程、次いでa) 得られた多孔性電子伝導性材料に触媒を担持する工程、を有する燃料電池用電極の製造方法。

【0020】

<18> c) 多孔性電子伝導性材料を集合体とする工程、次いでa) 該集合体の一部である多孔性電子伝導性材料に触媒を担持する工程、次いでb) 多孔性電子伝導性材料の、細孔の表面を含む表面又はその近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程、を有する燃料電池用電極の製造方法。

【0021】

<19> c) 多孔性電子伝導性材料を集合体とする工程、次いでb) 該集合体の一部である多孔性電子伝導性材料の、細孔の表面を含む表面又はその近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程、次いでa) 多孔性電子伝導性材料に触媒を担持する工程、を有する燃料電池用電極の製造方法。

【0022】

<20> 上記<13>～<19>のいずれかにおいて、b) 工程は、多孔性電子伝導性材料の表面を改質する改質工程を有するのがよい。

<21> 上記<20>において、改質工程は、細孔の表面を含む表面又はその近傍にプロトン伝導性モノマーを配置させる前、又はモノマー配置後ポリマー形成前、に設けるのがよい。

【0023】

<22> 上記<13>～<21>のいずれかの方法により得られた燃料電池用電極をカソード及び／又はアノードとし、電解質を挟むように該カソード及び／又はアノードを配置する工程を有する燃料電池の製造方法。

<23> 上記<13>～<22>のいずれかにおいて、集合体が燃料電池用電極のいずれか一方又は双方に形成される触媒層であるのがよい。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の燃料電池用電極は、触媒を担持した多孔性電子伝導性材料の表面（細孔表面を含む）にプロトン伝導性ポリマーを配置（例えば被覆）してなり、該プロトン伝導性ポリマーは、プロトン伝導性モノマー又はその等価物を前述の表面近傍で重合させて得たものである。

【0025】

本発明の燃料電池用電極は、所望の触媒等を用いることにより、アノードであっても、カソードであっても適用することができる。また、本発明の燃料電池用電極は、所望の触媒等を用いることにより、種々の燃料電池、例えば固体高分子型燃料電池に適用することができる。なお、燃料電池の燃料として、特に限定されないが、水素；メタノールを代表するアルコール類、エーテル類、ケトン類などの炭化水素類などを挙げることができる。水素を燃料として用いる燃料電池、炭化水素類を直接燃料として用いる直接型燃料電池、及び炭化水素類を水素に改質して用いる改質型燃料電池のいずれかに適用することができる。

【0026】

本発明に用いられる触媒は、上述のように特に限定されず、所望の特性をもたらす触媒を用いることができる。例えば、貴金属触媒、特に白金族を有する触媒系、より具体的には、Pt、又はPt-Ruなどを用いることができる。なお、DMFCのアノードに用いる場合、触媒はPt-Ruであるのがよい。

【0027】

本発明に用いられる多孔性電子伝導性材料は、その電子伝導性が100～100,000 S/cmであるのがよい。

多孔性電子伝導性材料は、カーボン系多孔性電子伝導性材料であるのが好ましい。より好ましくは、カーボン系多孔性電子伝導性材料は、チャンネルブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）などのカーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、フラーレン、活性炭、及びガラスカーボンなどを挙げることができるが

、これらに限定されない。

【0028】

多孔性電子伝導性材料は、その表面積が大となり三相界面を多く有するような細孔を有するのがよい。したがって、多孔性電子伝導性材料の平均細孔径は、特に限定されないが、例えば $10\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\ \text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 100\ \text{nm}$ であるのがよい。なお、燃料電池用電極としてよく用いられるカーボンブラックの平均一次細孔径は $10 \sim 30\ \text{nm}$ であり、本発明はこれらを用いることができる。

【0029】

本発明の燃料電池用電極に備わるプロトン伝導性ポリマーは、プロトン伝導性モノマーを上述の多孔性電子伝導性材料の表面（細孔表面を含む）近傍に配置した後、重合して得られる。なお、プロトン伝導性モノマー又はその等価物とは、モノマー及びそれと等価の物質を包含する意である。等価の物質とは、ダイマー、トリマーなどを意味する。

【0030】

プロトン伝導性モノマーとして、アクリルスルホン酸ナトリウム（SAS）、メタリルスルホン酸ナトリウム（SMS）、pスチレンスルホン酸ナトリウム（SSS）、アクリル酸（AA）など；アリルアミン、アリルスルホン酸、アリルホスホン酸、メタリルスルホン酸、メタリルホスホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、スチレンスルホン酸、スチレンホスホン酸、アクリルアミドのスルホン酸またはホスホン酸誘導体、エチレンイミン、メタクリル酸など、構造中にビニル基およびスルホン酸、ホスホン酸などの強酸基、カルボキシル基などの弱酸基、1級、2級、3級、4級アミンのような強塩基、弱塩基を有するモノマーおよびそのエステルなどの誘導体であってもよい。また、パーフルオロスルホン酸などを用いることもできる。さらに、ポリマーとした場合にポリエチレンオキサイドなどのエーテル結合を有することとなるモノマー（例えばエチレングリコール）などを用いることもできる。なお、モノマーとしてナトリウム塩などの塩のタイプを用いることもできる。この場合、ポリマーとした後に、それらの塩をプロトン型などにするのがよい。

【0031】

また、これらのモノマーを用いてプロトン伝導性ポリマーを形成する場合、上記モノマーの1種のみ用いてホモポリマーを形成してもよく、2種以上用いてコポリマーを形成してもよい。さらに、上記以外のモノマーを用いて、コポリマーとしてもよい。なお、上記以外のモノマーを用いる場合にはプロトン伝導性に影響を与えない程度に該モノマーを用いるのが好ましい。

【0032】

したがって、本発明のプロトン伝導性ポリマーは、上記モノマーを繰返単位とするホモポリマー又はコポリマーである。なお、コポリマーの場合、上記モノマー以外をモノマーとする場合もある。

本発明のプロトン伝導性ポリマーは、電池発電操作によって、材料表面、特に細孔内から流出しないのがよい。例えば、プロトン伝導性ポリマーは、水により材料表面、特に細孔内から流出しないのがよい。より具体的には、本発明のプロトン伝導性ポリマーは、該ポリマーの一端が多孔性電子伝導性材料の細孔の表面と化学結合を介して結合しているのがよい。または、本発明のプロトン伝導性ポリマーは、該ポリマーが疎水性部位を有し、且つ該ポリマーが該疎水性部位を介して多孔性電子伝導性材料の細孔の表面と疎水吸着するのがよい。後者の場合、疎水性部位として、特に限定されることはなく、有機化学で一般的な疎水性基を挙げることができる。なお、「疎水吸着」とは、周囲環境が「水」又は「親水性物質」である場合に疎水性基同士又は疎水性物質同士などが吸着する傾向にあることを示す語であり、「疎水効果」、「疎媒効果」、又は「疎水結合」などとも呼ばれている。

【0033】

なお、本発明のプロトン伝導性ポリマーを、その一端を材料表面（細孔表面を含む）に結合するように形成するには、次のような方法がある。例えば、プラズマ、紫外線、電子線、ガンマ線等で多孔性電子伝導性材料を励起させて、該材料の表面（細孔表面を含む）に反応開始点を生成させて、該反応開始点に上記モノマーを接触させることにより、ポリマーを得る方法などである。また、多孔性電子伝導性材料の表面を改質した後、該改質点にプロトン伝導性ポリマーを結合させ

することもできる。さらに、材料表面（細孔表面を含む）に上記モノマーを配置し、その場で重合反応を行わせてポリマーを得る一般的な重合法を用いた後に、得られたポリマーを多孔性電子伝導性材料と、例えばカップリング剤を用いて、化学結合させることもできる。

【0034】

本発明の燃料電池用電極について、図を参照しながら説明する。

本発明の燃料電池用電極は、ミクロ的に形成された三相界面を有する一次粒子又は二次粒子又はこれらの集合体を燃料電池用電極とすることができる。

図1は、多孔性電子伝導性材料としてカーボンブラック1を用いる場合に調製される燃料電池用電極100を模式的に示す図である。図1の(a)は、カーボンブラック1を中心として形成される一次粒子6の拡大図である。カーボンブラック1の細孔及び表面にPt触媒3が担持されている。カーボンブラック1の細孔及び表面、並びにPt触媒3を覆うように、プロトン伝導性ポリマー5が配置されて一次粒子6が形成される。

【0035】

図1の(b)は、図1の(a)の一次粒子6がクラスター化して二次粒子7（(b)において点線で示している）を形成している図である。一次粒子6の各々にプロトン伝導性ポリマーが配置されているため、二次粒子7の表面及び孔にもプロトン伝導性ポリマーが配置される。

【0036】

図1の(c)は、図1の(b)のカーボンブラック1の二次粒子7を集めて集合体9を形成した図である。集合体9に含まれる二次粒子7の一部のみを図1の(c)に表している。一般に、集合体9又はそれに類似する形態が、燃料電池用電極として用いられる。このように、図1の(a)において、一次粒子において（ミクロな状態において）三相界面が形成され、それらが二次粒子7及び集合体9においても保持されるため、得られた燃料電池用電極は、向上した特性を有することができる。

【0037】

本発明の燃料電池用電極は、燃料電池、例えば固体高分子燃料電池、特に直接

型メタノール固体高分子燃料電池又は改質型メタノール固体高分子燃料電池を含むメタノール燃料電池に用いるのが好ましい。

【0038】

ここで、燃料電池の構成を、簡単に説明する。

燃料電池は、例えば、図2に示す固体高分子型燃料電池20の概念図のように、カソード21、アノード23、及び該両極に挟まれた電解質25を有してなる。

メタノール燃料電池の場合、改質器をアノード電極側に有し、改質型メタノール燃料電池としてもよい。

【0039】

上述した、本発明の燃料電池用電極は、次のように工程により製造することができる。

即ち、a) 触媒を多孔性電子伝導性材料に担持する工程、b) 多孔性電子伝導性材料の、細孔を含む表面近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程、c) 多孔性電子伝導性材料を集合体に調製する工程、の各工程を順不同で行うことにより本発明の燃料電池用電極を得ることができる。

【0040】

より具体的には、本発明の方法は、その1つとして(a→b→c)、a) 触媒を多孔性電子伝導性材料に担持する工程後、b) 多孔性電子伝導性材料の、細孔を含む表面近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程を行い、さらにc) 得られた多孔性電子伝導性材料を集合体とする工程、を提供する。

【0041】

本発明の方法は、第2案(a→c→b)として、a) 触媒を多孔性電子伝導性材料に担持する工程後、c) 得られた多孔性電子伝導性材料を集合体とする工程を行い、さらにb) 得られた多孔性電子伝導性材料の、細孔を含む表面近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程、を提供する。

本発明の方法は、第3案 ($b \rightarrow a \rightarrow c$) として、b) 多孔性電子伝導性材料の、細孔を含む表面近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程後、a) 得られた多孔性電子伝導性材料に触媒を担持する工程を経て、c) 得られた多孔性電子伝導性材料を集合体とする工程、を提供する。

【0042】

本発明の方法は、第4案 ($b \rightarrow c \rightarrow a$) として、b) 多孔性電子伝導性材料の、細孔を含む表面近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程後、c) 得られた多孔性電子伝導性材料を集合体とする工程を経て、a) 得られた多孔性電子伝導性材料に触媒を担持する工程、を提供する。

【0043】

本発明の方法は、第5案 ($c \rightarrow a \rightarrow b$) として、c) 多孔性電子伝導性材料を集合体とする工程後、a) 該集合体の一部である多孔性電子伝導性材料に触媒を担持する工程を経て、b) 多孔性電子伝導性材料の、細孔を含む表面近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程、を提供する。

【0044】

本発明の方法は、第6案 ($c \rightarrow b \rightarrow a$) として、c) 多孔性電子伝導性材料を集合体とする工程後、b) 該集合体の一部である多孔性電子伝導性材料の、細孔を含む表面近傍で、プロトン伝導性モノマーを重合してプロトン伝導性ポリマーを形成する工程を経て、a) 多孔性電子伝導性材料に触媒を担持する工程、を提供する。

【0045】

また、上記b) 工程は、多孔性電子伝導性材料の表面を改質する改質工程を有するのがよい。改質工程は、細孔を含む表面近傍にプロトン伝導性モノマーを配置させる前、又はモノマー配置後ポリマー形成前、に設けるのがよい。この改質工程により、多孔性電子伝導性材料の表面とプロトン伝導性ポリマーとが化学結合を介して結合させるか又はそれを促進させることができる。または、改質工程

により、多孔性電子伝導性材料の表面とプロトン伝導性ポリマーとが疎水吸着するのを促進させることができる。

【0046】

より具体的には、改質工程は、多孔性電子伝導性材料がカーボンブラックであり、プロトン伝導性モノマーがアクリルアミド α -ブチルスルホン酸 (ATBS、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$) であり且つプロトン伝導性ポリマーがポリアクリルアミド α -ブチルスルホン酸 (PATBS) の場合、該カーボンブラック表面にメチロール基を導入する工程を挙げることができる。

【0047】

【実施例】

本発明を実施例に基づき、さらに詳しく説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

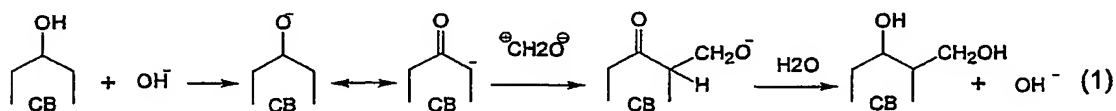
多孔性電子伝導性材料としてカーボンブラック (XC-72 (Cabot社製)) を用いた。なお、このカーボンブラックにPtを担持した状態で市販されている、20wt%Pt担持カーボンブラック (XC-72 (E-TEK社製)) を実際には用いた。

【0048】

上記20wt%Pt担持カーボンブラックに、以下のステップ(1)によりメチロール基を導入した。

【0049】

【化1】



【0050】

詳細には、藤木らの手法 (藤木一浩ら、日本ゴム協会誌, 64(6)(1991)378-385) に基づき、求電子置換反応を利用し、カーボンブラック表面へメチロール基 (

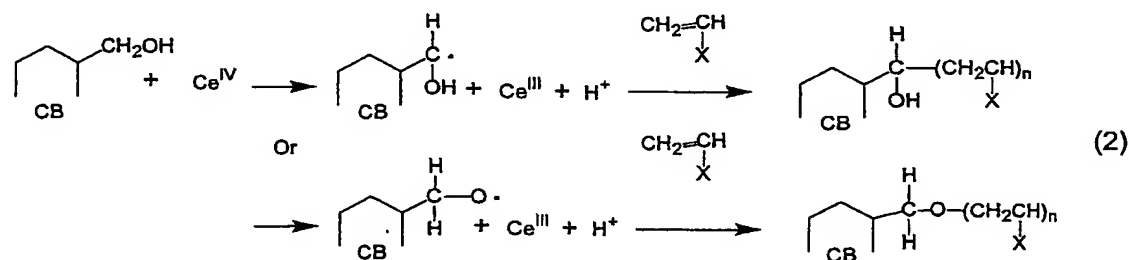
—CH₂—OH)の導入を行った。Pt担持カーボンブラック、ホルムアルデヒド水溶液、及び水酸化ナトリウムを加え、攪拌しながら70℃で24時間反応させた。反応後、得られた物質(カーボンブラック)をろ別し、100℃で乾燥し、メチロール基導入物A-1を得た。

【0051】

次いで、以下のステップ（２）により、メチロール基導入物 A-1 のメチロール基を足場としてプロトン伝導性ポリマーのレドックス重合を行った。プロトン伝導性モノマーとして、アクリルアミド t-ブチルスルホン酸（ATBS）を、メタノールにより再結晶したものを用いた。なお、ATBS を繰返単位とするプロトン伝導性ポリマー PATBS（ポリアクリルアミド t-ブチルスルホン酸）は、高い反応性、高いスルホン酸基密度（ 4.46 mmol/g ）を有する。

【0052】

【化2】



【 0 0 5 3 】

詳細には、Tsubokawaら (N. Tsubokawa et al., J. Macromol.Sci.-Chem.A, 25(9)(1988)1159-1171) の方法に従い、Ce (IV) 存在下でのレドックス重合によるポリマーグラフト重合を行った。2又ナスフラスコにメチロール基導入物A-1及び0.5mol/L ATBSモノマー水溶液を加え、さらに0.2mol/L Ce⁴⁺溶液を加え、攪拌しながら30℃で重合させた。反応後、真空乾燥させて、メチロール基を介してPATBSをPt担持カーボンブラックに結合させたPATBS結合Pt担持カーボンブラックB-1を得た。なお、PATBS結合Pt担持カーボンブラックB-1は、ソックスレー抽出を24時間行い、非グラフト性ポリマーを除去することにより、その単離を行った。

元素分析及びF T - I R測定の結果から、P A T B S結合P t担持カーボンブ

ラック B-1 は、PATBS が重合されていることを確認した。また、Pt 活性が保持されていることをサイクリックボルタンメトリー測定により確認した。

【0054】

(実施例 2)

多孔性電子伝導性材料として 49.1 wt% Pt 担持ケッチェンブラック (田中貴金属社製 Pt, 46.1% on KetjenBlack EC, Lot No. 102-0291、以下、「TEC10E50E」と記す) を用いた。この TEC10E50E に、実施例 1 とほぼ同様の方法により、メチロール基を導入し、メチロール基導入 TEC10E50E (A-2) を得た。

【0055】

メチロール基導入 TEC10E50E A-2 に蒸留水を添加して攪拌し、さらに PTFE 分散液 (Polytetrafluoroethylene 60 wt% dispersion in water、Aldrich 社製) を添加して攪拌し、ペースト物 D-1 を得た。このペースト物 D-1 をスクリーン印刷手法によりカーボンペーパー (東レ製) 上に印刷し、乾燥して触媒層前駆体 E-1 を設けた電極前駆体 F-1 を得た。

電極前駆体 F-1 の触媒層前駆体 E-1 に ATBS モノマー溶液を導入し、その後セリウム (IV) を有する反応開始剤溶液を導入し、実施例 1 のステップ (2) と同様に、重合反応を行った。重合反応後、ソックスレー抽出を行って、触媒層前駆体内のカーボンブラック表面と化学結合を有しない非グラフトポリマーを除去して、カソード G-1 を得た。

【0056】

カソード G-1 とは別に、アノード H-1 および電解質膜 I-1 を準備した。アノード H-1 は、電極前駆体 F-1 を用いた。また、電解質膜 I-1 は、Nafion 112 を 1N 硝酸および蒸留水で洗浄したものを用いた。

電解質膜 I-1 をカソード G-1 およびアノード H-1 で挟み、130℃、2 MPa で 1 分間ホットプレスを行い、MEA-1 (MEA: membrane electrode assembly) を得た。

【0057】

(コントロール 1)

コントロール 1 の MEA-2 は、実施例 2 の MEA-1 とカソードが異なる以

外、同様の構造を有するものを作製した。即ち、カソードG-2は、電極前駆体F-1と同様の構造を有するF-2を用いた。

【0058】

実施例2のMEA-1およびコントロール1のMEA-2について、表1にまとめると。

【0059】

【表1】

表1. 実施例2のMEA-1およびコントロール1のMEA-2

	電解質膜	アノード		カソード	
		Pt 重量 (mg/cm ²)	グラフト重合	Pt 重量 (mg/cm ²)	グラフト重合
MEA-1	Nafion112	0.36	なし	0.19	あり*
MEA-2	Nafion112	0.48	なし	0.19	なし

* : 触媒層前駆体形成後、ATBSモノマー溶液を導入し、
poly-ATBS のグラフト重合

【0060】

<燃料電池発電試験—広電流密度領域—>

MEA-1およびMEA-2を用いて、燃料電池発電試験（広電流密度領域）を行った。試験は次のように行った。

PEMFCセル（ElectroChem社製）にMEA-1又はMEA-2を設置し、アノードおよびカソードに加湿N₂ガスを流入し、3.5時間加湿を行った。その後、加湿N₂ガスからアノードはH₂ガス（100mL/分）、カソードはO₂ガス（500mL/分）に切り替えて、セル内を燃料ガスで置換した。その後、電流（1000mA/cm²）をセルに流し安定後、I-V測定を開始した。I-V測定は、0～1000mA/cm²の領域を50[mA/cm²]/30secでスキャンし、3時間後の値を測定した。試験の結果を図3に示す。

【0061】

図3において、○はMEA-1であり、●はMEA-2である。MEA-1（

○) は、比較的良好な発電性能を示している。また、MEA-1 (○) とMEA-2 (●) とを比較すると、グラフト重合により導入したPoly-ATBSが触媒層中のプロトン伝導を担っていることがわかる。

【0062】

(実施例3)

実施例2と同様にして、メチロール基導入TEC10E50E (A-2) を得た。メチロール基導入物A-2にATBSモノマー水溶液を導入した後、開始剤溶液を導入し、35℃の油浴上で48時間、重合反応を行った。反応終了後、濾過により反応物を回収し乾燥した。さらに、カーボンブラック表面に対して化学結合を有さない非グラフト性ポリマーを除去するため、乾燥物のソックスレー抽出を行い、PATBS結合Pt担持カーボンブラックB-2を得た。

【0063】

カーボンペーパー (東レ製) 上に、触媒層E-2を次のように設けた。

PATBS結合Pt担持カーボンブラックB-2と蒸留水とを混合し攪拌した。これに、Nafion溶液 (Nafion perfluorinated ion-exchange resin, 5 wt% solution, contains 15-20% water) を加えて約30分間攪拌した。さらに、PTFE分散液 (Polytetrafluoroethylene 60 wt% dispersion in water, Aldrich社製) を加えて攪拌して触媒層用液D-2を得た。触媒層用液D-2をスクリーン印刷手法によりカーボンペーパー (東レ製) 上に印刷し、乾燥してカソードG-3を得た。

カソードG-3とは別に、アノードH-1および電解質膜I-1と同様の構造を有するものを準備して、実施例2と同様に、MEA-3を得た。

【0064】

(コントロール2)

コントロール2のMEA-4を作製した。コントロール2のMEA-4は、Pt重量が異なる以外、コントロール1のMEA-2と同様の構造を有した。

【0065】

実施例3のMEA-3およびコントロール2のMEA-4について、表2にまとめると。

【0066】

【表2】

表2. 実施例3のMEA-3およびコントロール2のMEA-4

	電解質膜	アノード		カソード	
		Pt 重量 (mg/cm ²)	グラフト重合	Pt 重量 (mg/cm ²)	グラフト重合
MEA-3	Nafion112	0.41	なし	0.43	あり*
MEA-4	Nafion112	0.40	なし	0.43	なし

* : 触媒層前駆体形成前、カーボンブラック粒子の状態で、

ATBSモノマー溶液を導入し、poly-ATBSのグラフト重合

【0067】

<燃料電池発電試験—低電流密度領域—>

MEA-3およびMEA-4を用いて、燃料電池発電試験（低電流密度領域）を行った。試験は、I-V測定を開始までは、燃料電池発電試験（広電流密度領域）と同様に行い、I-V測定は次のように行った。

I-V測定は、1000mA/cm²の電流を10分間流した後、0～100mA/cm²の領域を10[mA/cm²]/10secでスキャンし、3時間後の値を測定した。試験の結果をTafelプロットした（図4参照）。なお、Tafel式は、以下の式（1）のように書くことができる。

$$\eta = b \log_{10} i_0 - b \log_{10} i \quad \text{式(1)}。$$

図4において、◆はMEA-3であり、●はMEA-4である。フィッティングにより得られたパラメータを表3に示す。

【0068】

【表 3】

表 3. MEA-3 及び MEA-4 の Tafel 式パラメータ

	$\log_{10} i_0$	$-b$ (V/dec)	i_0 (A/cm ²)
MEA-4	-5.82	0.079	1.5E-06
MEA-3	-5.02	0.092	9.5E-06

【0069】

Tafel プロットの y 切片は交換電流密度 i_0 を示す。また、交換電流密度は電極反応面積（三相界面）の大きさに比例する。図 4 及び表 3 において、MEA-3（◆）と MEA-4（●）との交換電流密度 i_0 （y 切片）を比較すると、MEA-3（◆）が大であることがわかる。これから、MEA-3（◆）は、グラフト重合により三相界面が増加していること、特にカーボンブラック一次細孔中の触媒 Pt が有効利用されていることが示唆される。一方、MEA-4（●）は、カーボンブラック一次細孔中の触媒 Pt が有効利用されていないことが示唆される。

【0070】

【発明の効果】

本発明により、三相界面を効率よく電極に配置し、向上した燃料電池特性を有する燃料電池用電極、例えば固体高分子型燃料電池用電極を提供することができる。

また、本発明により、上記効果に加えて、該燃料電池電極を有する燃料電池、例えば固体高分子型燃料電池を提供することができる。

さらに、本発明により、上記効果に加えて、又は上記効果の他に、上記燃料電池用電極及びそれを有する燃料電池の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 多孔性電子伝導性材料としてカーボンブラック 1 を用いる場合に調製される燃料電池用電極を模式的に示す図である。

【図 2】 固体高分子型燃料電池の概念図である。

【図 3】 実施例 2 の MEA-1 およびコントロール 1 の MEA-2 の燃料

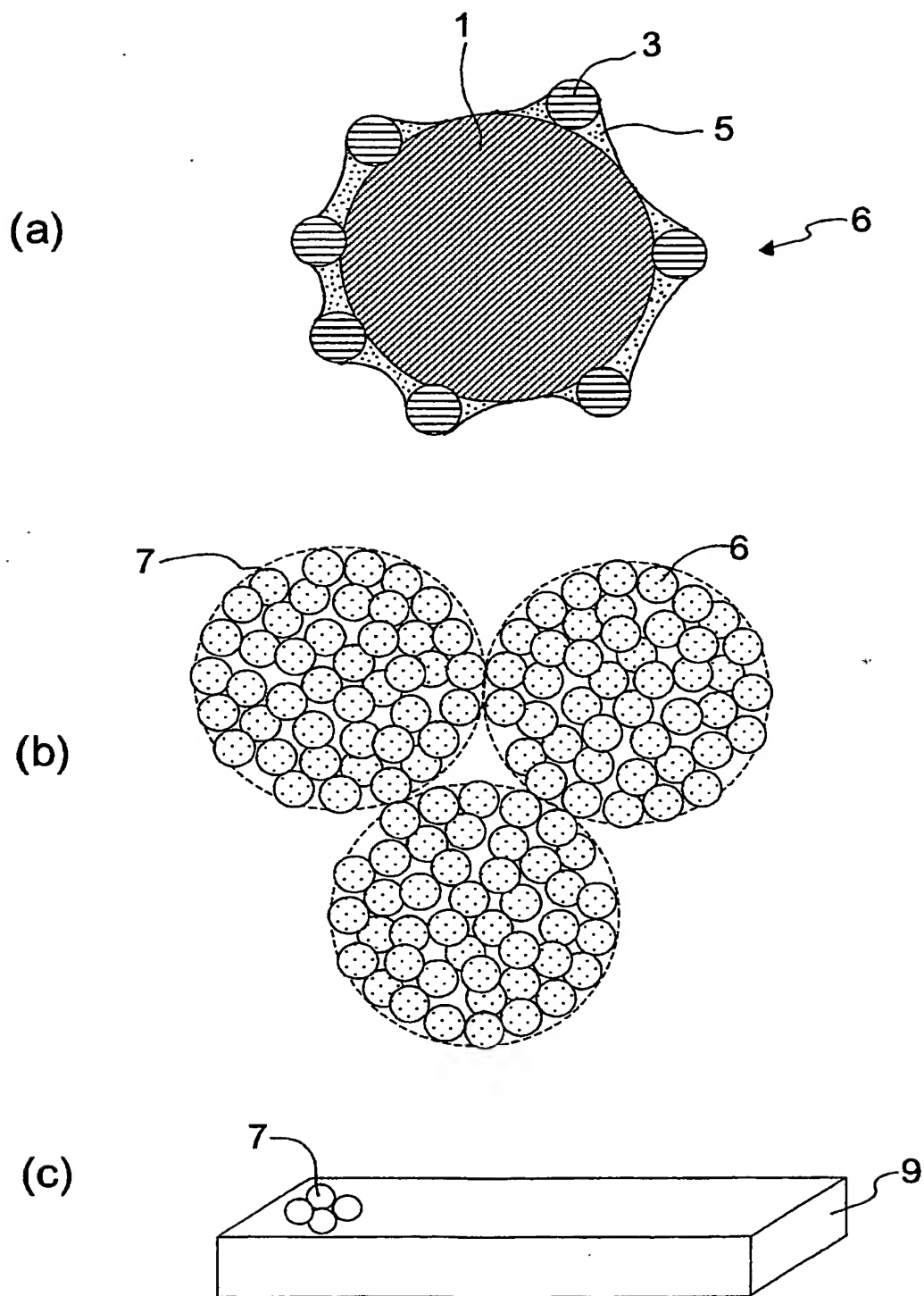
電池試験の結果を示す図である。

【図 4】 実施例 3 の M E A - 3 およびコントロール 2 の M E A - 4 の燃料電池試験の結果（T a f e l プロット）を示す図である。

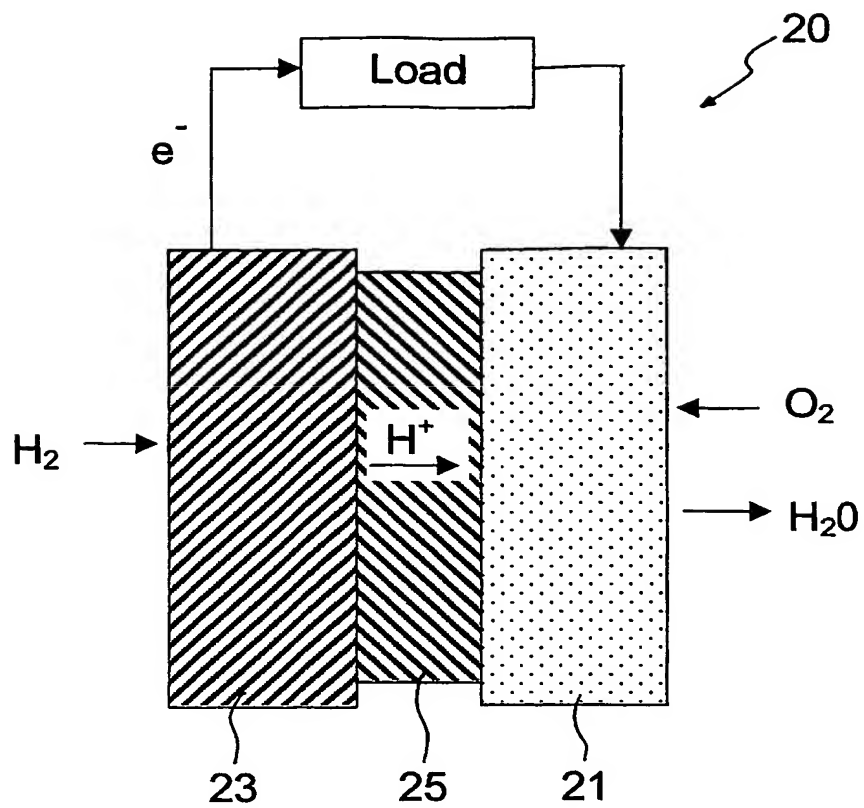
【書類名】

図面

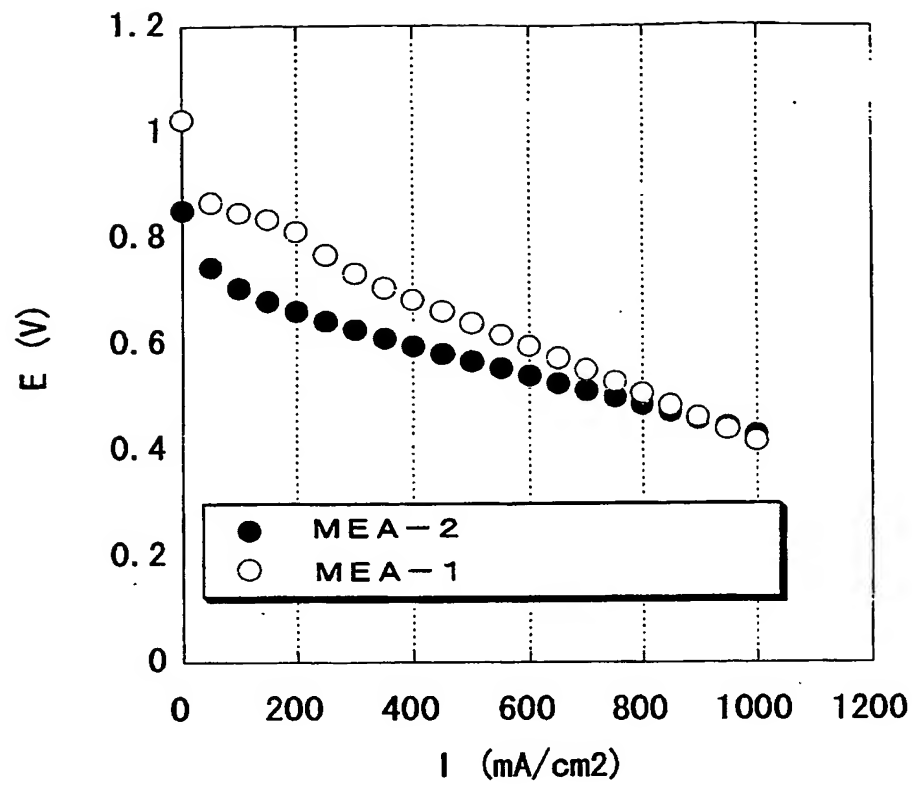
【図 1】



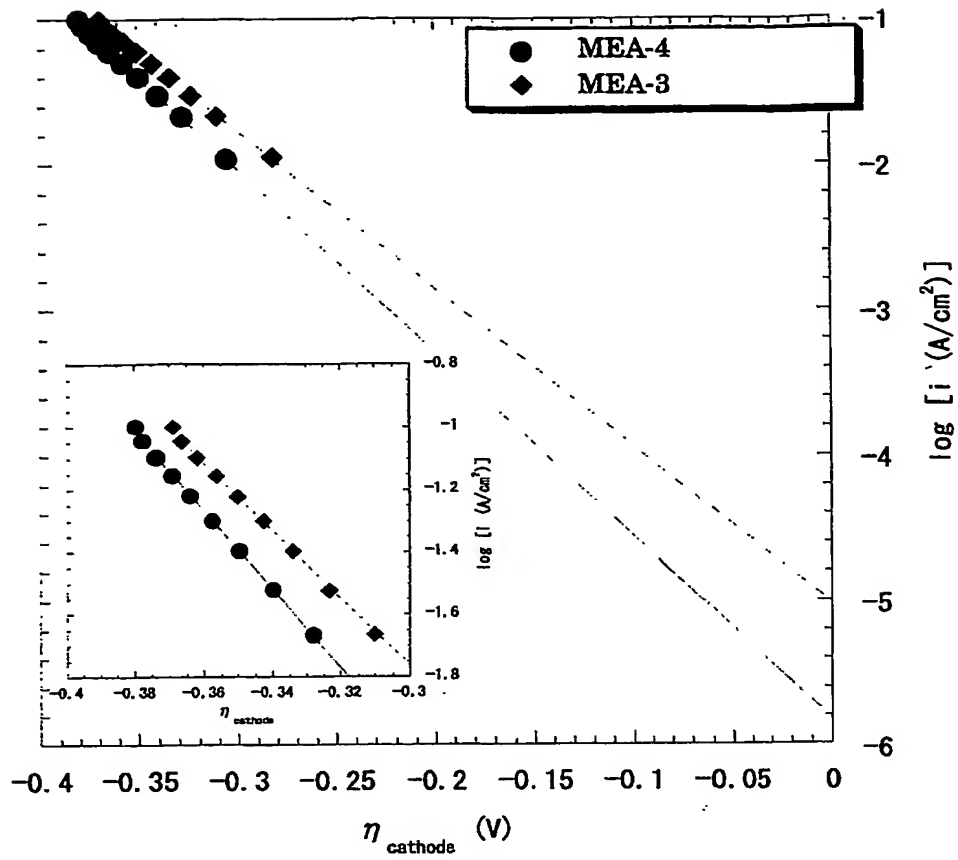
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 三相界面を効率よく電極に配置し、向上した燃料電池特性を有する燃料電池用電極、例えば固体高分子型燃料電池用電極の提供。

【解決手段】 触媒を担持した多孔性電子伝導性材料の、細孔を含む表面又はその近傍にプロトン伝導性ポリマーを配置してなる燃料電池用電極であって、前記プロトン伝導性ポリマーは、プロトン伝導性モノマー又はその等価物を前記表面又はその近傍で重合させて得られることを特徴とする燃料電池用電極により、上記課題を解決する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-037435
受付番号	50300242255
書類名	特許願
担当官	大竹 仁美 4128
作成日	平成15年 4月 3日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	500420339
【住所又は居所】	神奈川県川崎市宮前区土橋 3-15-2
【氏名又は名称】	山口 猛央

【代理人】

申請人

【識別番号】	100103447
【住所又は居所】	東京都千代田区平河町 2丁目 3番 11号 花菱イ マス平河町ビル 4階 成瀬・稲葉・井波特許事務 所
【氏名又は名称】	井波 実

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 3 7 4 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 0 4 2 0 3 3 9]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 9 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市宮前区土橋 3 - 1 5 - 2

氏 名

山口 猛央